Zur

Köhnlein'schen Darstellung der Paraffine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Facultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Fritz Kluge
aus Ploetzky (Prov. Sachsen).

Burg b. M.
Druck von A. Hopfer.
1894.

Zur

Köhnlein'schen Darstellung der Paraffine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Facultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Fritz Kluge
aus Ploetzky (Prov. Sachsen).

Burg b. M.
Druck von A. Hopfer.
1894.

Von der Fakultät angenommen am 23. Mai 1894.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Untersuchung wurde auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Lothar von Meyer im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen ausgeführt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Lothar Meyer meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das mir im Laufe meiner Studien in so reichem Maasse entgegengebrachte Wohlwollen, sowie für die vielseitige Unterstützung, die er mir bei meinen Arbeiten zuteil werden liess.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0078

Einleitung.

Durch Prüfung der Frage, ob Chloraluminium sich mit Propyljodid umsetze, kam im Jahre 1883 B. Köhnlein*) auf eine Methode zur Darstellung der gesättigten Kohlenwasserstoffe, darauf beruhend, dass der von einem Teile des Propyljodids und seinen Homologen abgespaltene Jodwasserstoff, wenn er verhindert wird, zu entweichen, den Rest zu dem entsprechenden Paraffin reduziert. Ganz analog verhielten sich Isobutyl- und Aethyljodid. Diese Reaction ist später hier von C. Kerez**) weiter untersucht und dabei ermittelt worden, dass nur das Aluminiumchlorid, und auch dieses nur bei höherer Temperatur, die Jodide in Paraffine zu verwandeln im Stande ist, während das Bromid und Jodid desselben Metalles nur die Abspaltung des Jodwasserstoffs bewirken. Es wurde zugleich gezeigt, dass die Bildung der Paraffine aus keiner sehr glatten Reaction hervorgeht, indem nur etwas mehr als die Hälfte des Jods in Freiheit gesetzt, dagegen unter Umständen bis zu drei Vierteln des Propyljodids zu Propan reduziert wurde***).

Der in Rede stehende Umsatz ist seither im hiesigen Laboratorium wiederholt zur Darstellung von Paraffinen benutzt worden. So wurde vor einiger Zeit auch versucht†), aus dem aus Mannit dargestellten sekundären Hexyljodide Hexan darzustellen. Man erhielt jedoch statt desselben beim Öffnen des Rohres ein mit grosser Gewalt ausströmendes, mit leuchtender Flamme brennendes Gas und eine in Folge der starken Abkühlung zunächst zurückbleibende, dann aber ebenfalls lebhaft siedende Flüssigkeit, welch' letztere als Gas gesammelt und durch die Analyse als Butan erkannt wurde. Es lag also die Vermutung nahe, dass das zuerst

*) Inaug.-Diss. Tübingen 1883 Ber. **16 a** 560.

) Inaug.-Diss. Tübingen, 1885 Ann. **231, 285.

***) Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Isopropyljodid im offenen Rohr bildet sich bei der Temperatur von ca. 80° C. Propylen, das stürmisch entweicht.

†) Ber. 1893, Seite 2071.

entwichene Gas Aethan gewesen und das sekundäre Hexyljodid nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CHJ \cdot | CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + 3\,HJ$$
$$= CH_3 \cdot CH_3 + CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + 2\,J_2$$

gespalten sei. Diese Spaltung wäre analog derjenigen, welche ungesättigte Verbindungen an Stelle der Doppelbindung erleiden.

Im Anschluss an letztere Arbeiten habe ich nun auf Veranlassung des Herrn Prof. Lothar Meyer unternommen, zu untersuchen, ob allgemein alle sekundären Jodide unter denselben Umständen neben dem das Jodatom bindenden Kohlenstoffatome gespalten werden. Wäre dies nämlich der Fall, so hätten wir damit ein bequemes Mittel, den Ort des Jods und folglich auch die Atomverkettung sekundärer Alkohole zu bestimmen.

Es wurde untersucht die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf

1. Isopropyljodid
2. sekundäres Butyljodid
3. tertiäres Butyljodid
4. sekundäres Hexyljodid
5. sekundäres Octyljodid

und im Anschluss daran:

6. normales Butyljodid
7. Isoamyljodid

Das Aluminiumchlorid wurde durch Überleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas über erhitztes Aluminiumblech dargestellt. Von den Jodiden stellte ich das Isopropyljodid nach der Methode von Markownikoff aus Glycerin, das tertiäre Butyljodid nach Butlerow's Methode aus tertiärem Butylalkohol selbst dar. Das sekundäre Butyljodid und das sekundäre Octyljodid wurden von Kahlbaum, Berlin käuflich bezogen. Das sekundäre Hexyljodid, das normale Butyljodid und das Isoamyljodid wurden der Laboratoriumssammlung entnommen. Die von Kahlbaum bezogenen Jodide wurden durch Bestimmung des Siedepunkts geprüft und erwiesen sich als rein. Sämtliche Jodide wurden vor dem Gebrauch sorgfältig getrocknet. Die Benutzung geschah in der Weise, dass die betreffenden Mengen, in dünnen Glasröhrchen so eingeschmolzen, dass die Röhrchen fast ganz davon erfüllt waren, zu dem lose im Einschmelzrohr befindlichen Aluminiumchlorid gebracht wurden. Die Einschmelzröhren wurden zu einer feinen, dickwandigen Kapillare ausgezogen und zuerst vermittels einer Wasserstrahlluftpumpe, später vermittels einer

Quecksilberluftpumpe unter Erwärmen des Rohres luftleer gepumpt und dann zugeschmolzen. Das Röhrchen mit dem organischen Jodid wurde dann durch Schütteln des Rohres zertrümmert und so beide Substanzen gut mit einander gemengt. Die Röhren setzte ich dann in einem Luftbad — es wurde dazu ein mit zwei Regulatoren versehener Ofen von L. Meyer verwandt — in allen Versuchen, bei denen nichts anderes angegeben ist, während 5—6 Stunden oder die Nacht hindurch ununterbrochen einer Temperatur von 130—140° C. aus.

I.

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Isopropyljodid.

2.9 gr Aluminiumchlorid liess ich auf 11.2 gr Isopropyljodid, 2-Jod-Propan, vom Siedepunkt 89° C. bei 145° C. einwirken. Als durch Schütteln des Rohres die innere Glasröhre mit dem Jodid zertrümmert war, färbte sich das Gemenge schon bei gewöhnlicher Temperatur dunkel. Nach dem Erhitzen enthielt das Rohr drei deutlich zu unterscheidende Stoffe. Die Glaswand war mit sehr schönen Jodkrystallen besetzt, wie sie sich beim Erhitzen im Vacuum so oft bilden; im unteren Teile des Rohres befand sich eine braune, dickflüssige Masse, über welcher eine leichtbewegliche, durch wenig aufgelöstes Jod violett gefärbte Flüssigkeit stand. Das Rohr wurde eine halbe Stunde in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz gesteckt, dann über die Kapillare ein mit einem Wassergasometer verbundener, dickwandiger Gummischlauch gezogen und dieser an dem Ansatzstück des Rohres durch einen umgewundenen Draht noch besonders befestigt, um so ein Herabschleudern des Schlauches bei eventuell heftigem Druck zu verhindern. Hierauf wurde die Spitze der Kapillare mittels einer Zange innerhalb des Schlauches vorsichtig abgebrochen. Das Gas wurde von oben in das Gasometer eingeleitet. Zu Anfang strömte das Gas zwar mit grosser Heftigkeit aus, aber bald folgte eine ruhige Entwicklung unter lebhaftem Sieden der leichtbeweglichen Flüssigkeit. Nachdem die Entwicklung nachgelassen hatte, wurde die Kältemischung fortgenommen und das Rohr wenig erwärmt. Auf diese Weise wurde 1 Liter Gas erhalten. Das Rohr wurde sodann mit einem andern Gasometer verbunden und bis zum Auf-

treten von Joddämpfen erhitzt. Es strömten noch ca. 100 ccm Gas aus.

Die Analysen*) des zuerst aufgesammelten Gases ergaben folgende Resultate:

Analyse:	Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck 1	2
Gas	6.5583	8.0018
Gas und Sauerstoff	49.1344	65.6600
nach der Explosion	29.9300	42.7720
nach Absorption der Kohlensäure	11.7684	20.8470
also Contraction	19.2044	22.8880
Kohlensäure	18.1716	21.9250

oder, berechnet auf 1 Vol. des Gases:

	1	2
Contraction	2.913	2.86
Kohlensäure	2.771	2.74

Theoretisch ergiebt sich nach der Gleichung:

$$C_3 H_8 + 5 O_2 = 3 CO_2 + 4 H_2 O$$

1 Vol. 5 Vol. 3 Vol.

für 1 Volumen Propan:

Contraction = 3.0

Kohlensäure = 3.0

Nehmen wir als allgemeine Formel des analysierten gesättigten Kohlenwasserstoffs

$$C_n H_{2m}$$

an, in welchem Falle also

$$n = \frac{2_m}{2} - 1 \text{ oder}$$

$$m - n = 1$$

sein muss, so erhalten wir für

Analyse:	1	2
m =	3.826	3.72
n =	2.771	2.74
m — n =	1.055	0.98

Das Gas gehört also jedenfalls in die Paraffinreihe und enthält keine ungesättigte Verbindung.

Die Zusammensetzung des Gases ist mithin

nach Analyse 1: $C_{2.771}$ $H_{7.652}$

„ „ 2: $C_{2.74}$ $H_{7.44}$

*) Die Analysen wurden bei vermindertem Druck nach der in Liebigs Annalen Bd. **226**, S. 87, 1884 beschriebenen Methode ausgeführt.

Das Gas ist also Propan, wie auch schon durch die Schlegel'schen Analysen*) bewiesen wurde. Jedoch war es nicht ganz rein. Bekanntlich giebt die Analyse keinen Aufschluss darüber, ob Wasserstoff, Grubengas oder Aethan beigemischt war. Nehmen wir als nächstliegend an, dass aus dem Jodwasserstoff beim Erhitzen ein wenig Wasserstoff frei geworden war, so haben wir für dessen Bestimmung in dem Gemische:

$$x\,C_3\,H_8 + (1 - x)\,H_2$$

die Gleichungen:

$$3x = 2.771$$

$$8x + 2(1 - x) = 7.652$$ und entsprechend

für die zweite Analyse.

Daraus folgen für x die Werte:

$$x = 0.92,\ 0.94,\ 0.91,\ 0.91$$

im Mittel $x = 0.92$

Demnach enthielt die Mischung

92 % Propan und

8 % Wasserstoff.

Dass die Differenz m — n bei Analyse 1 zu gross ist, erklärt sich daraus, dass zur Anfeuchtung des Eudiometers etwas zu viel Wasser verwendet wurde, welches etwas Kohlensäure löste und dadurch eine zu grosse Contraction und eine zu kleine Absorption verursachte.

Das durch weiteres Erhitzen des Rohres entwickelte und über Wasser aufgefangene Gas ergab bei der Analyse für 1 Vol. Gas:

3.069 Vol. Contraction

3.034 „ Kohlensäure

also $m = 4.138$

$n = 3.034$

$m - n = 1.104$

und für die Zusammensetzung des Gases die Formel: $C_{3.034}\,H_{8.276}$. Demnach war auch dieses Gas noch im wesentlichen Propan.

Es hat also bei dem Isopropyljodid keine Spaltung neben dem Jodatom stattgefunden.

---

*) Ber. **16a** 560.

II.

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf sekundäres Butyljodid.

2.6 gr Aluminiumchlorid wurden zu 6.8 gr sekundärem Butyljodid, 2-Jod-Butan, vom Siedepunkt 117 ° C. gegeben. Schon in der Kälte färbte sich das Gemenge der beiden Substanzen dunkel. Nach dem Erhitzen auf ca. 160 ° C. waren wie beim Isopropyljodid drei deutlich verschiedene Stoffe im Rohr zu erkennen. Erstens die Jodkrystalle, zweitens die dickflüssige Masse, drittens eine violett gefärbte dünnflüssige Substanz. Nachdem das Rohr wieder eine halbe Stunde gekühlt war, wurde es, wie oben beim Isopropyljodid angegeben, geöffnet und das unter Druck ausströmende Gas in einem Gasometer über Wasser gesammelt.

Die Analysen des Gases ergaben:

	Vol. bei 0 ° u. 1000 mm Druck	
Analyse:	1	2
Gas	6.320	5.300
Gas und Sauerstoff	44.114	52.359
n. d. Explosion	25.721	36.637
n. Absorption der Kohlensäure	7.375	20.762

also

Contraction	18.393	15.722
Kohlensäure	18.346	15.875

oder, berechnet auf 1 Vol. des analysierten Gases:

	1	2
Contraction	2.91	2.970
Kohlensäure	2.90	2.996

demnach

m =	3.82	3.940
n =	2.90	2.996
m — n =	0.92	0.944

Das Gas hat also die Durchschnitts-Zusammensetzung

nach Analyse 1: $C_{2.90}$ $H_{7.64}$

„ „ 2: $C_{2.996}$ $H_{7.88}$

Theoretisch ergiebt sich für 1 Vol. Propan:

Contraction = 3.0

Kohlensäure = 3.0

Das Gas war also ziemlich reines Propan.

Um zu ermitteln, ob es etwa noch einen ungesättigten Kohlenwasserstoff enthielt, wurde es in der Hempelschen Bürette mit rauchender Schwefelsäure behandelt und dann wieder analysiert:

Die Analyse ergab:

	Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck
Gas	6.947
Gas und Sauerstoff	56.338
n. d. 1. Explosion	36.643
n. Absorption der Kohlensäure	16.790
n. Zugabe von Wasserstoff	64.399
n. d. 2. Explosion	14.740

demnach also

Contraction 1	19.693
Kohlensäure	19.853
zugesetzter Wasserstoff	47.609
Contraction 2	49.659

Aus dem Volumen des zugesetzten Wasserstoffs und der 2. Contraction berechnet sich der im Gas vorhandene Stickstoff auf

$$N_2 = 0.237$$

dem entsprechend $O_2 = 0.060$

also Luft im Gas $= 0.297$

und (Gas — Luft) $= 6.650.$

Berechnet auf 1 Vol. des analysierten, reinen, luftfreien Gases ergiebt sich:

$$\text{Contraction} = 2.961$$

$$\text{Kohlensäure} = 2.990$$

also

$$m = 3.92$$

$$n = 2.99$$

$$m - n = 0.93$$

Die Zusammensetzung des Gases ist mithin dieselbe geblieben: $C_{2.99}\ H_{7.84}$. Dass die Differenz (m — n) zu klein ist, rührt also jedenfalls von Beobachtungsfehlern her.

Es bildet sich also bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf sekundäres Butyljodid Propan. Hier findet also Spaltung des Butyljodids bei dem Jodatom statt:

$$CH_3 \cdot \vdots\, CHJ \cdot CH_2 \cdot CH_3.$$

III.

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf tertiäres Butyljodid.

A. bei gewöhnlicher Temperatur.

4.6 gr Aluminiumchlorid wurden zu 11.9 gr tertiärem Butyljodid, 2-Jod-2-Methylpropan, vom Siedepunkt 98° C. gegeben. Nach dem Zerschellen des inneren Glasrohres mengten sich die Substanzen unter einer äusserst regen Gasentwicklung schon in der Kälte. Es wurde daher das Einschmelzrohr nicht erhitzt, sondern während drei Tagen bei gewöhnlicher Temperatur liegen gelassen. Es zeigten sich dann ebenso wie bei den Versuchen mit Isopropyl- und sekundärem Butyljodid drei verschiedene Stoffe im Rohr. Nur waren die Jodkrystalle viel kleiner, aber doch noch deutlich zu erkennen. Ebenso war von der dickflüssigen Masse nur wenig zu sehen. Dagegen befanden sich ca. 4 ccm der leichtbeweglichen Flüssigkeit im Rohr. Das Rohr wurde ca. drei viertel Stunden in einer Kältemischung aus Schnee und Salz gekühlt und dann geöffnet. Es entwich mit grosser Heftigkeit ein Gas, dessen Analyse folgende Resultate ergab:

		Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck	
	Analyse:	1	2
	Gas	7.621	7.519
	Gas und Sauerstoff	64.114	71.758
	n. d. Explosion	36.408	44.007
	n. Absorption der Kohlensäure	3.589	10.722
also	Contraction	27.706	27.751
	Kohlensäure	32.819	32.285

oder, berechnet auf 1 Vol. des analysierten Gases:

		1	2
	Contraction	3.636	3.66
	Kohlensäure	4.309	4.30
also	m =	5.272	5.32
	n =	4.309	4.30
	m — n =	0.963	1.02

Die Zusammensetzung des Gases ist

nach Analyse 1: $C_{4.309}$ $H_{10.544}$

„ „ 2: $C_{4.30}$ $H_{10.64}$

Theoretisch ergiebt sich nach der Gleichung:

$$C_4 H_{10} + 6^1/_2 O_2 = 4 CO_2 + 5 H_2O$$
$$1 \text{ Vol.} \quad 6^1/_2 \text{ Vol.} \quad 4 \text{ Vol.}$$

für 1 Vol. Butan:

$$\text{Contraction} = 3.5$$
$$\text{Kohlensäure} = 4.0$$

Das Gas ist also Butan, vermischt mit einer geringen Quantität eines höheren Homologen.

B. bei 140° C.

3.0 gr. Aluminiumchlorid wurden mit 8.0 gr. tertiärem Butyljodid während 6 Stunden auf ca. 140° C. erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres zeigten sich wieder drei verschiedene Stoffe in demselben: die Jodkrystalle, die dickflüssige Aluminiumverbindung und der leichtbewegliche, flüssige Kohlenwasserstoff.

Die Analyse des Gases ergab:

	Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck
Gas	5.610
Gas und Sauerstoff	58.851
n. d. Explosion	42.229
n. Absorption der Kohlensäure	25.317

also

Contraction	16.622
Kohlensäure	16.912

oder, berechnet auf 1 Vol. des analysierten Gases:

Contraction	2.96
Kohlensäure	3.01

also

$$m = 3.92$$
$$n = 3.01$$
$$m - n = 0.91$$

Das Gas hat mithin die Zusammensetzung:

$$C_{3.01} H_{7.84}$$

Es ist also nahezu reines Propan. Um es nun von etwa beigemengtem Jodiddampf zu befreien und so ganz rein zu erhalten, wurde es durch Alkohol und Schwefelsäure gewaschen.

Die Analyse ergab jetzt:

	Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck
Gas	6.3030
Gas und Sauerstoff	53.7425
n. d. 1. Explosion	39.7100

	Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck
n. Absorption der Kohlensäure	25.3160
n. Zugabe von Wasserstoff	79.1850
n. d. 2. Explosion	7.7070

also

Contraction 1	14.0325
Kohlensäure	14.3940
zugesetzter Wasserstoff	53.8690
Contraction 2	71.4780

Aus dem Volumen des zugesetzten Wasserstoffs und der 2. Contraction berechnet sich der im Gas vorhandene Stickstoff zu $N_2 = 1.490$.

Da das Gas vor der Analyse nicht auf einen Gehalt an Sauerstoff geprüft war, so bleibt es zweifelhaft, ob es nur mit Stickstoff oder mit Luft verunreinigt war. Ersteres wäre möglich, falls der Stickstoff aus der schon im erhitzten Rohr verbliebenen Luft herrührte. Nehmen wir dies an, so haben wir für das brennbare Gas das Volumen

$$6.303 - 1.490 = 4.813$$

und demnach auf 1 Vol. desselben berechnet,

$$\text{Contraction} = \frac{14.0325}{4.813} = 2.916$$

$$\text{Kohlensäure} = \frac{14.3940}{4.813} = 2.991$$

und daraus die Werte

$$\begin{aligned} m &= 3.832 \\ n &= 2.991 \\ \hline m - n &= 0.841 \end{aligned}$$

und für die Durchschnittszusammensetzung:

$$C_{2.99}\, H_{7.66}$$

Machen wir dagegen die Annahme, es sei Luft im Gas, was wahrscheinlicher ist, da das Gas vorher gereinigt war, so entsprechen

1.490 Vol. Stickstoff
1.863 Vol. Luft.

Demnach erhalten wir für das brennbare Gas das Volumen

$$6.303 - 1.863 = 4.440$$

und auf 1 Volumen desselben berechnet:

$$\text{Contraction} = \frac{14.0325}{4.440} = 3.16$$

$$\text{Kohlensäure} = \frac{14.3940}{4.440} = 3.24$$

also

$$m = 4.32$$
$$n = 3.28$$
$$m - n = 1.08$$

und für die Durchschnittszusammensetzung: $C_{3.24}\ H_{8.64}$.

Die Zusammensetzung des Gases hatte sich also geändert. Das Waschen mit Alkohol und Schwefelsäure hatte den Jodiddampf, der sich ja wie ein Kohlenwasserstoff $C_n H_{2n+1}$ oder $C_n H_{2m-1}$ verhält, entfernt. Die letzte Analyse zeigt, dass das Gas ein Gemisch von Propan mit einem höheren Homologen, also Butan, ist. Die Umsetzung von Butan in Propan war also noch nicht vollständig erfolgt.

Bezeichnet man die Menge des im Gasgemisch enthaltenen Butans mit x, die des Propan mit $1 - x$, so ist, entsprechend der Gleichung:

$$x \cdot C_4 H_{10} + (1 - x)\, C_3 H_8 = 1.C_{3.24}\ H_{8.64}$$
$$4x + (1 - x) = 3.24$$
$$10x + (1 - x) = 8.64$$
$$x \text{ (im Mittel)} = 0.28$$

Das Gas ist also ein Gemisch von
72 % Propan und
28 % Butan.

Wie aus den folgenden Gasdichtebestimmungen zu ersehen ist, entsteht bei 60 ° reines Butan,
bei 150 ° reines Propan.

Gasdichte-Bestimmung der aus dem tertiären Butyljodid erhaltenen Kohlenwasserstoffe Butan und Propan.

Das hierzu verwandte Butan wurde dargestellt durch 24-stündiges Einwirken von 3.2 gr Aluminiumchlorid auf 8.7 gr tert. Butyljodid bei 60 ° C.

Das Propan wurde erhalten durch 5-stündiges Einwirken von 2.3 gr Aluminiumchlorid auf 9 gr tertiäres Butyljodid bei 150 ° C.

Die Gase wurden vor der Wägung durch Alkohol und Schwefelsäure gewaschen.

Die Wägung der Gase geschah in zwei fast genau gleich grossen Glaskugeln der von Chancel*) beschriebenen sehr bequemen Formen mit zwei zur Ab- und Zuleitung des Gases bestimmten

*) Chancel, Compt. rend. 1882, **94**, 626.

Hähnen. Die eine Kugel B diente nur als Tara, während Kugel A zur Aufnahme der Gase bestimmt war.

Das Füllen der Kugel A mit Gas geschah in der Weise, dass die Kugel durch die Wasserstrahlluftpumpe luftleer gepumpt, dann Gas eingeleitet und dieses wieder ausgepumpt wurde. Nachdem so zweimal durch Chlorcalcium getrocknetes Gas eingeleitet und wieder ausgepumpt war, geschah erst die eigentliche Füllung mit Gas.

Die Kugeln wurden eine halbe Stunde vor der Wägung im Wagekasten liegen gelassen. Kurz vor dem Wiegen wurde ein Hahn zum Ausgleich des äusseren Drucks mit dem inneren schnell geöffnet und dann sofort wieder geschlossen. Die Bestimmung der im Wagekasten vorhandenen Temperatur geschah durch ein in demselben aufgehängtes Gasanalysen-Thermometer.

Zur Bestimmung des Raumgehalts der Kugel wurde dieselbe durch eine Quecksilberluftpumpe luftleer gepumpt und dann gewogen. Sodann wurde die Kugel mit ausgekochtem destillierten Wasser gefüllt. Bei der nun folgenden Wägung blieb ein Hahn geöffnet. Das in diesem sowie in dem andern Hahnen-Ansatzstück noch etwa vorhandene Wasser war durch eine feine Feder vorher sorgfältig entfernt worden. Die Temperatur-Bestimmung des Wassers geschah in der Weise, dass gleich nach der Wägung der Hahnenschliff aus der Kugel herausgenommen und ein Gasanalysen-Thermometer in das Wasser eingesenkt wurde.

Vor jeder einzelnen Wägung wurden beide Kugeln mit einem reinen, trocknen leinenen Tuche sorgfältig abgerieben, unter Beobachtung der Vorsichtsmassregel, dass keine Erwärmung der Kugel stattfand.

Zur Kontrolle wurde eine Dichtigkeits-Bestimmung der Luft gemacht.

Die Wägungen ergaben:

Kugel A enthielt 244.827 gr Wasser von 20.4° C. Die Dichte des Wassers bei 20.4° C. ist bezogen auf Wasser von 4° C.

$$d = 0.998151$$

also ergiebt sich nach der Formel

$$V = \frac{G}{d}$$

Volumen der Kugel A = 245.28 ccm bei 20.4° C. Bei 20.7° C. und 732.5 mm Barometerstand enthielt die Kugel A 0.2829 gr Luft.

Reduziert man das Volumen, das die Luft bei 20.4° C. und 732.5 mm Barometerstand einnimmt, also 245.28 ccm, nach Formel

$$V_0 = \frac{V}{1 + 0.00367\ t} \cdot \frac{h}{760}$$

auf 0° und 760 mm Druck, so erhält man

$$V_0 = 219.715 \text{ ccm}$$

und aus dem Volumen und dem Gewicht der Luft die Dichte der Luft **d = 0.00128756** bei 0° und 760 mm Druck.

Diese Zahl ist um etwa $^1/_2$ % zu klein, wahrscheinlich weil in der evacuierten Kugel eine Spur Luft zurückgeblieben war.

Bei 14.2° C. und 736 mm Druck enthielt die Kugel A 0.5872 gr Butan. Dieses würde bei 0° und 760 mm Druck ein Volumen einnehmen von

$$V_0 = 225.77 \text{ ccm}^*), \text{ also}$$

ist die Dichte des Butans

d = 0.0026009 bei 0° und 760 mm Druck.

Bei 18.4° C. und 706 mm Druck enthielt die Kugel A 0.4399 gr Propan.

Das auf 0° und 760 mm reduzierte Volumen des Propans beträgt

$$V_0 = 222.505 \text{ ccm, also}$$

die Dichte des Propans

d = 0.001977 bei 0° und 760 mm Druck.

Bezogen auf die Dichte der Luft ergiebt sich:

Dichte des Butans = **2.0115**

Dichte des Propans = **1.529.**

IV.

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf sekundäres Hexyljodid.

16.9 gr. sekundäres Hexyljodid, 2-Jod-Hexan, vom Siedepunkt 167° C. wurden mit 4.6 gr Aluminiumchlorid die Nacht hindurch auf 128° C. erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres zeigten sich sehr schön ausgebildete Jodkrystalle an den Wänden des Glases und über der dickflüssigen Masse eine ziemliche Menge

*) Die Ausdehnung der Kugel konnte wegen des kleinen Ausdehnungskoefficienten des Glases vernachlässigt werden.

der leichtbeweglichen Flüssigkeit, welche durch aufgelöstes Jod schön violett gefärbt war. Das Rohr wurde eine halbe Stunde in einer Kältemischung stark gekühlt und vorsichtig geöffnet. Es strömte mit grosser Heftigkeit ein brennbares Gas aus. Um etwa beigemengten Jodwasserstoff zu entfernen, war das Wasser im Gasometer mit etwas Kalilauge versetzt. Das Gas strömte von unten in das Gasometer ein. Da die Annahme nahe lag, dass das sekundäre Hexyljodid Aethan und Butan ergeben würde (siehe Einleitung), dass also das zuerst ausströmende Gas Aethan sei, so wurde das Rohr in der Kältemischung gelassen und, nachdem keine Gasentwicklung mehr stattfand, während es noch in der Kältemischung steckte, wieder zugeschmolzen. Es war ca. 1 l Gas ausgeströmt. Im Rohr war noch ebensoviel Flüssigkeit geblieben, als anfangs beobachtet war.

Die Analyse des Gases ergab:

	Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck
Gas	5.9698
Gas und Sauerstoff	48.6233
n. d. Explosion	29.1166
n. Absorption der Kohlensäure	8.0200

also

Contraction	19.506
Kohlensäure	21.096

oder, berechnet auf 1 Vol. des analysierten Gases:

Contraction = 3.2670
Kohlensäure = 3.5339

also

m = 4.534
n = 3.534

m — n = 1.000

Das Gas hat also die Zusammensetzung:

$$C_{3.534}\ H_{9.068} \qquad (I)$$

Es ist also im wesentlichen Butan, vermischt mit einem niederen Homologen.

Nach der theoretischen Betrachtung in der Einleitung musste nun das im Rohr zurückgebliebene Gas reines Butan sein. Das Rohr wurde wieder geöffnet, nachdem es vorher nur mit kaltem Wasser gekühlt war, und das jetzt bei lebhaftem Sieden der Flüssigkeit ausströmende Gas aufgesammelt und analysiert. Die Analyse ergab:

	Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck
Gas	4.923
Gas und Sauerstoff	57.029
n. d. Explosion	40.142
n. Absorption der Kohlensäure	20.855

also

Contraction	16.887
Kohlensäure	19.286

oder, berechnet auf 1 Vol. des analysierten Gases:

Contraction = 3.43
Kohlensäure = 3.92

also m = 4.86
n = 3.92

m — n = 0.94

Das Gas hat also die Zusammensetzung:

$$C_{3.92}\,H_{9.72} \qquad \text{(II)}$$

Es war ziemlich reines Butan.

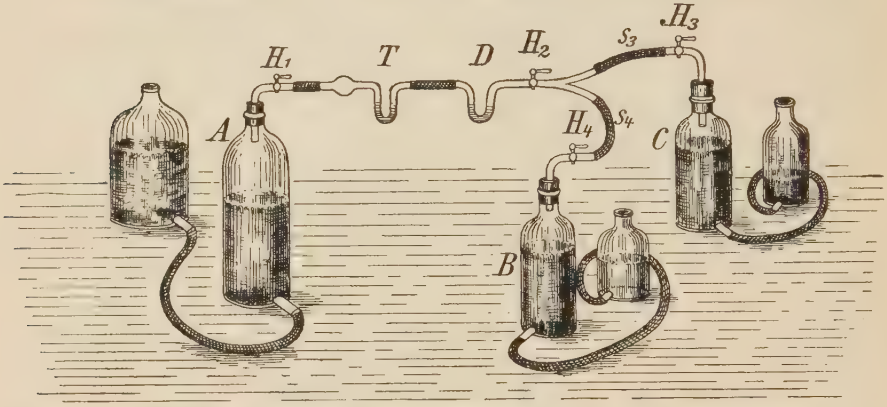
Wie aus der Analyse des zuerst ausgeströmten Gases ersichtlich ist, konnte dieses Gas, wenn das beigemengte Homologe wirklich Aethan war, nur sehr wenig Aethan enthalten. Um deshalb eine genügende Quantität Gas zur weiteren Behandlung behufs Eleminierung des niedrigen Homologen zu erhalten, wurde eine grössere Portion sekundären Hexyljodids mit Aluminiumchlorid erhitzt. Es enthielten

ein Rohr:	4.5 gr	Aluminiumchlorid
	14.3 gr	sek. Hexyljodid,
ein zweites Rohr:	3.5 gr	Aluminiumchlorid
	12.0 gr	sek. Hexyljodid,
ein drittes Rohr:	4.5 gr	Aluminiumchlorid
	16.9 gr	sek. Hexyljodid.

Die drei Röhren wurden während 5 Stunden auf ca. 130° C. erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich in allen drei Röhren eine erhebliche Quantität an leichtbeweglicher Flüssigkeit. Das Gas aus allen drei Röhren wurde in einem grösseren Wassergasometer aufgefangen. Um das niedriger siedende Gas von dem höher siedenden zu trennen, wurde die ganze Menge des Gases verdichtet. Dies geschah in folgender Weise (siehe Figur).

Aus dem Gasometer A strömte das Gas beim Öffnen des Hahnes H_1 durch den Trockenapparat T in den durch feste Kohlensäure gekühlten Verdichtungsapparat D. Um aus den Apparaten

T und D die Luft zu entfernen, genügte ein einmaliges Aufdrehen des Hahnes H_2 nach dem Abziehen des Verbindungsschlauchs s_3. Die Hahnenstücke H_3 und H_4 nebst den entsprechenden Ver-



bindungsschläuchen waren mit Wasser gefüllt. Der Apparat D war von einem kleinen, mit Filz überzogenen Glascylinder umgeben, in dem sich feste Kohlensäure befand. Es wurde nun so lange Gas in den Verdichtungsapparat geleitet, bis die Flüssigkeit die ganze weitere Glasröhre des Apparates D erfüllte. Hierauf wurde Hahn H_1 geschlossen und die Hähne H_2 und H_3 aufgedreht. Es strömte etwas Gas in das Gasometer C, in dem das Wasser ebenso wie in B unter geringem Unterdruck stand. Durch vorsichtiges Herunterziehen des Filzmantels wurde der Apparat D nun ein wenig erwärmt und das zuerst entweichende Gas in das Gasometer C geleitet. Alsdann wurde der Filzmantel ganz weggenommen, und das jetzt unter lebhaftem Sieden der Flüssigkeit ausströmende Gas in das Gasometer B geleitet. Nachdem nur noch wenig Flüssigkeit im Apparat D vorhanden war, wurde er wieder stark abgekühlt und von Gasometer A wieder neues Gas zugeleitet.

So wurde alles Gas aus dem Gasometer A in 4 Portionen im Apparat D verflüssigt, doch wurde beim jeweiligen Verdampfen der Flüssigkeit eine von Portion zu Portion immer etwas grössere Menge in D zurückgelassen und diese, nachdem Gasometer A kein Gas mehr enthielt, als die letzte Fraction in A zurückverdampft. Es enthielt also Gasometer C die erste (ca. 25 ccm),

„ B die zweite (ca. 4 l),

„ A die letzte Fraction (ca. $^3/_4$ l).

Bei der Analyse der ersten Fraction des Gases wurde keine Explosion beim Durchschlagen des elektrischen Funkens beobachtet.

Auch ergab sich nach dem Verpuffen mit Knallgas keine Volumen-Veränderung. Dieses Gas war also beigemengte Luft, die zum Teil wohl in den Röhren zurückgeblieben, zum Teil aus den Apparaten nicht genügend ausgetrieben war.

Die Analyse der zweiten Fraction ergab:

	Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck
Gas	6.769
Gas und Sauerstoff	61.695
n. d. Explosion	38.647
n. Absorption der Kohlensäure	13.305

also

Contraction	23.048
Kohlensäure	25.342

oder, berechnet auf 1 Vol. des analysierten Gases:

Contraction = 3.405
Kohlensäure = 3.744

also

m = 4.81
n = 3.75

m — n = 1.06

Die Zusammensetzung des Gases:

$C_{3.75}\ H_{9.62}$ (III)

war im wesentlichen dieselbe wie die des Gases aus dem 1. Rohr (die zwei Analysen I und II ergeben im Mittel

Contraction = 3.35
Kohlensäure = 3.73

also

m = 4.70
n = 3.73

m — n = 0.97

und für die Zusammensetzung: $C_{3.73}\ H_{9.40}$).

Das Gas ist also im wesentlichen Butan, vermischt mit einem niedrigeren Homologen.

Die Analyse der dritten Fraction ergab:

	Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck
Gas	4.958
Gas und Sauerstoff	38.569
n. d. Explosion	21.673
n. d. Absorption der Kohlensäure	2.437

also

Contraction	16.896
Kohlensäure	19.236

oder, auf 1 Vol. des analysierten Gases berechnet:

Contraction = 3.41
Kohlensäure = 3.88

also m = 4.82
n = 3.88

m — n = 0.94

und für die Zusammensetzung:

$C_{3.88}\ H_{9.64}$ (IV)

Das Gas ist also ziemlich reines Butan. Um es ganz rein zu erhalten, wurde es nochmal verdichtet und das zuletzt siedende aufgefangen und analysiert. Die Analyse ergab:

		Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck
	Gas	6.553
	Gas und Sauerstoff	62.228
	n. d. Explosion	39.170
	n. Absorption der Kohlensäure	12.920
also	Contraction	23.058
	Kohlensäure	26.250

oder, berechnet auf 1 Volumen des analysierten Gases:

Contraction = 3.518
Kohlensäure = 4.006

also m = 5.036
n = 4.006

m — n = 1.03

und für die Zusammensetzung:

$C_{4.006}\ H_{10.072}$ (V)

Das Gas ist also reines Butan.

Die bei dieser und einer anderen Analyse etwas zu gross gefundene Contraction erklärt sich daraus, dass sich ein wenig Kohlensäure in dem zur Anfeuchtung in das Eudiometer gebrachten Wasser gelöst hatte.

Zusammenstellung

der Analysen des beim Einwirken von Aluminiumchlorid auf sekundäres Hexyljodid gebildeten Gases.

I $C_{3.534}\ H_{9.068}$	}	aus dem 1. Rohr erhaltenes Gas
II $C_{3.92}\ H_{9.72}$	}	
III $C_{3.75}\ H_{9.62}$	}	aus dem 2., 3. und 4. Rohr erhaltenes und durch Verflüssigen gereinigtes Gas.
IV $C_{3.88}\ H_{9.64}$	}	
V $C_{4.00}\ H_{10.07}$	}	

Das sekundäre Hexyljodid wird also neben dem das Jodatom bindenden Kohlenstoffatom gespalten. Dabei bildet sich Butan und ein niedrigeres Homologe. Da das letztere in den erhaltenen Gasen in so geringer Quantität vorhanden war, dass es direkt nicht nachgewiesen werden konnte, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die grösste Quantität desselben vom Aluminiumchlorid zurückgehalten worden ist. Das Studium der im Rohr zurückbleibenden, dickflüssigen Aluminiumverbindung wird vielleicht darüber Aufklärung verschaffen. Andererseits ist es auch denkbar, dass zuerst das Jodid nicht gespalten wird, sondern Hexan $C_6 H_{14}$ entsteht. Das Aluminiumchlorid würde dann auf diesen Kohlenwasserstoff mit Jodwasserstoff zusammen ähnlich wirken wie Aluminiumbromid und Jodwasserstoff *). Lässt man nämlich letzteres auf Hexan einwirken, so zersplittert es dasselbe unter Bildung von $C_4 H_8$, das dann durch Jodwasserstoff weiter reduziert wird, und $C_2 H_5 J$ resp. $C_2 H_5 Br$. Dass sich im vorliegenden Falle $C_2 H_5 J$ bildet, ist wahrscheinlich, denn es schied sich bei den Explosionen im Eudiometer oft eine graue Schicht von Quecksilberjodür auf dem Quecksilber ab. Dass dies vom sek. Hexyljodid herrühren sollte, ist unwahrscheinlich, weil letzteres viel weniger flüchtig ist als das Aethyljodid und die Temperatur der Gase beim Ausströmen aus dem Rohr nie über 60—70 ° C. kam.

Nimmt man an, dass das niedrigere Homologe Aethan sei, und bezeichnet man die Menge des im Gasgemisch enthaltenen Aethans mit x und die des Butans mit 1—x, so erhält man, entsprechend der Gleichung:

$$x\,(C_2 H_6) + (1-x)\,C_4 H_{10} = 1\,(C_3 \ldots H_9 \ldots)$$

für Gas I:

$$\begin{aligned} 2x + 4(1-x) &= 3.534 \\ 6x + 10(1-x) &= 9.068 \\ \hline + 2x_1 &= + 0.466 \\ + 4x_2 &= + 0.932 \\ \hline x_1 &= 0.233 \\ x_2 &= 0.233 \end{aligned}$$

also 77% Butan
23% Aethan

und in analoger Weise

für II: 95% Butan
5% Aethan

*) Bernthsen, Organ. Chemie 4. Aufl., S. 53, Anmerk. 1.

für III: 89% Butan
11% Aethan
für IV: 93% Butan
7% Aethan
für V: 100% Butan

Vergleicht man die Zusammensetzungen der Gase mit einander, so sieht man wohl, wie durch das Verflüssigen und wiederholte Fractionieren das Aethan in die ersten Portionen übergegangen ist. Zu verwundern ist es aber, dass es auf diese Weise nicht gelang, das Aethan selbst, vom Butan frei, zu erhalten, da es doch im Gasgemisch zu ca. 10% also = $^1/_2$ l vorhanden war. Es liesse sich dies nur durch eine sehr grosse Löslichkeit des Aethans im flüssigen Butan erklären. Es wird später gezeigt werden, dass das niedrigere Homologe nicht Aethan, sondern Propan ist. Hier sei nur noch darauf hingewiesen, dass das Gas aus dem ersten Rohr, I, das durch längeres Erhitzen (die Nacht hindurch, ca. 15 Stunden) erhalten war, eine grössere Quantität des niedrigen Homologen als dasjenige enthielt, welches nur durch fünfstündiges Erhitzen gebildet war. Ersteres (1. Fraction) enthielt, wenn als niedriges Homologe Aethan angenommen wird, davon 23%, während die Mittel-Fraction der grossen Portion nur 11% enthielt. Es scheint also, dass durch längeres Erhitzen die Bildung des niedrigeren Homologen begünstigt wird.

V.

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf sekundäres Octyljodid.

Es wurden 3.2 gr Aluminiumchlorid mit 11.6 gr secundärem Octyljodid, 2-Jod-Octan, vom Siedepunkte 194° C. zusammen auf 125° C. erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich im Rohr eine geringe Quantität der leichtbeweglichen Flüssigkeit. Das Gas wurde über Wasser aufgesammelt. Die Analyse ergab:

	Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck
Gas	7.0900
Gas und Sauerstoff	63.7455
n. d. Explosion	39.5915
n. Absorption der Kohlensäure	12.9395

		Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck
also	Contraction	24.154
	Kohlensäure	26.652

oder, berechnet auf 1 Vol. des analysierten Gases:

Contraction = 3.40
Kohlensäure = 3.76

also
m = 4.80
n = 3.76

m — n = 1.04

und für die Zusammensetzung: $C_{3.76}$ $H_{9.60}$

Das Gas ist also ziemlich reines Butan.

Um es zu reinigen, wurde es in dem beim sekundären Hexyljodid beschriebenen Apparate verdichtet nnd die einzelnen Fractionen gesondert aufgefangen.

Die Analyse der ersten Fraction ergab:

		Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck
	Gas	4.219
	Gas und Sauerstoff	57.619
	n. d. Explosion	43.624
	n. Absorption der Kohlensäure	24.469
also	Contraction	13.995
	Kohlensäure	15.155

oder, berechnet auf 1 Vol. des analysierten Gases:

Contraction = 3.31
Kohlensäure = 3.59

also
m = 4.62
n = 3.59

m — n = 1.03

und für die Zusammensetzung: $C_{3.59}$ $H_{9.24}$.

Das Gas ist also wesentlich Butan, vermischt mit einem niederen Homologen.

Die Analyse der zweiten (letzten) Fraction ergab:

		Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck
	Gas	6.563
	Gas und Sauerstoff	69.176
	n. d. Explosion	46.261
	n. Absorption der Kohlensäure	20.573
also	Contraction	22.915
	Kohlensäure	25.688

oder, berechnet auf 1 Vol. des analysierten Gases:

Contraction = 3.49
Kohlensäure = 3.90
also m = 4.98
n = 3.90
m — n = 1.08

und für die Zusammensetzung:

$C_{3.90}$ $H_{9.96}$

Das Gas ist also reines Butan.

Da die bisherigen Versuche keine Erklärung dafür gaben, weshalb die Spaltung der Jodide einmal beim Jodatom, ein anderes Mal an einer anderen Stelle erfolgt, so wurden, um zu ermitteln, ob die Stellung des Jods überhaupt einen Einfluss auf die Spaltung der Jodide ausübt, auch Versuche mit einem normalen und einem Iso-Jodid angestellt.

VI.

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf normales Butyljodid.

Es wurden 10 gr normales Butyljodid, 1-Jod-Butan, vom Siedepunkt 129° C. mit 2.1 gr Aluminiumchlorid wie gewöhnlich auf ca. 140° C. erhitzt. Nach dem Erhitzen des Rohres zeigte sich ausser den Jodkrystallen und der dickflüssigen Masse wieder eine ziemliche Menge der leichtbeweglichen Flüssigkeit. Das Rohr wurde stark gekühlt und dann geöffnet. Das ausgeströmte Gas wurde sodann, indem es durch Alkohol und Schwefelsäure geleitet wurde, gereinigt. Die erste Analyse des Gases ergab:

	Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck
Gas	4.6500
Gas und Sauerstoff	51.6945
n. d. 1. Explosion	36.9935
n. Absorption der Kohlensäure	20.3385
n. Zugabe von Wasserstoff	64.9350
n. d. 2. Explosion	4.9611

also

1. Contraction	14.7010
Kohlensäure	16.6550
zugesetzter Wasserstoff	44.5965
2. Contraction	59.9739.

Aus den Volumen des zugesetzten Wasserstoffs und der zweiten Contraction berechnet sich der im Gase vorhandene Stickstoff zu

$N_2 = 0.3472$, also
Luft im Gas $= 0.4341$, und
reines Gas im Anfangsvolumen $= 4.2159$

Für Contraction und Kohlensäure, berechnet auf 1 Vol. des analysierten, luftfreien Gases ergiebt sich:

Contraction $= 3.487$
Kohlensäure $= 3.950$
also $m = 4.97$
$n = 3.95$
$m - n = 1.02$

Das Gas hat die Zusammensetzung:

$C_{3.95}\ H_{9.94}$

Eine zweite Analyse des Gases ergab:

	Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck
Gas	4.7564
Gas und Sauerstoff	53.7760
n. d. 1. Explosion	38.6738
n. Absorption der Kohlensäure	21.5923
n. Zugabe von Wasserstoff	78.2280
n. d. 2. Explosion	15.2845

also

zugesetzter Sauerstoff	49.0196
Contraction 1	15.1022
Kohlensäure	17.0815
zugesetzter Wasserstoff	56.6357
Contraction 2	62.9435

Aus dem Volumen des zugesetzten Wasserstoffs und der zweiten Contraction berechnet sich der gefundene Stickstoff auf

$N_2 = 0.6111$

Da der Sauerstoff 0.52 % Stickstoff, also 0.2549 N_2 enthielt, so ergiebt sich für den im Gase vorhandenen Stickstoff

$N_2 = 0.3562$,
dementsprechend Luft $= 0.4453$, also
reines Gas im Anfangsvolumen $= 4.3111$

Für Contraction und Kohlensäure, berechnet auf 1 Vol. des analysierten, luftfreien Gases ergiebt sich:

Contraction = 3.50
Kohlensäure = 3.96
also m = 5.00
n = 3.96
m — n = 1.04

Das Gas hat also die Zusammensetzung:

$C_{3.96}\ H_{10.0}$

Es hat sich also, wie beide Analysen übereinstimmend ergeben haben, aus dem normalen Butyljodid reines Butan gebildet (die gefundene Luft war erst beim Waschen des Gases hineingekommen).

VII.

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Isoamyljodid.

9 gr Isoamyljodid, 1-Jod-3-Methylbutan, vom Siedepunkt 148° C. wurden mit 3.2 gr Aluminiumchlorid während 5 Stunden auf 140° C. erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich nur ein wenig von der leichtbeweglichen Flüssigkeit im Rohr. Das Rohr wurde gekühlt und dann geöffnet. Die Analyse der ausgeströmten Gase ergab:

	Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck
Gas	5.3517
Gas und Sauerstoff	53.1900
n. d. Explosion	34.9910
n. Absorption der Kohlensäure	14.3890

also

Contraction	18.199
Kohlensäure	20.602

oder, berechnet auf 1 Vol. des analysierten Gases:

Contraction = 3.40
Kohlensäure = 3.85
also m = 4.80
n = 3.85
m — n = 0.95

Die Zusammensetzung des Gases war also:

$C_{3.85}\ H_{9.60}$

das Gas war also nahezu reines Butan.

Da sich bei der Explosion Spuren von Jodquecksilber im Eudiometer gezeigt hatten, die Vermutung also nahe lag, dass noch etwas Jodiddampf im Gas sei, so wurde das Gas durch Waschen mit Alkohol und Schwefelsäure gereinigt. Die Analyse des gereinigten Gases ergab:

	Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck
Gas	5.1270
Gas und Sauerstoff	54.6950
n. d. 1. Explosion	38.0117
n. Absorption der Kohlensäure	18.9087
n. Zugabe von Wasserstoff	64.6886
n. d. 2. Explosion	8.8300

also

Contraction 1	16.6833
Kohlensäure	19.1030
zugesetzter Wasserstoff	45.7799
Contraction 2	55.8586

Aus dem Volumen der 2. Contraction und dem zugesetzten Wasserstoff berechnet sich der im Gase vorhandene Stickstoff auf

$N_2 = 0.2892$

also entsprechend Luft = 0.3616

demnach (Gas — Luft) = 4.7654

Für Contraction und Kohlensäure, berechnet auf 1 Vol. des reinen, luftfreien Gases ergiebt sich:

Contraction = 3.50

Kohlensäure = 4.00

also $m = 5.00$

$n = 4.00$

$m - n = 1.00$

Die Zusammensetzung des Gases ist also:

$C_4 H_{10}$.

Es bildet sich also bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Isoamyljodid: Butan.

Wie dieser letzte Versuch mit Isoamyljodid gezeigt hat, hängt also die Spaltung der Jodide nicht von der sekundären Stellung des Jods ab, sondern erfolgt auch, wenn das Jodatom endständig ist.

Da bei den bisherigen Versuchen das Aluminiumchlorid nur auf tertiäres Butyljodid eine von der Temperatur abhängige verschiedene Einwirkung gezeigt hatte, indem bei gewöhnlicher Tempe-

ratur Butan, bei höherer Temperatur Propan entstand, so lag die Vermutung nahe, dass diese verschiedenen Ergebnisse nur durch die im Verhältnis zu anderen Jodiden grosse Unbeständigkeit des tertiären Butyljodids bedingt sei. Es war wahrscheinlich, dass auch die anderen Jodide bei sehr hoher Temperatur ein wesentlich anderes Verhalten zeigen würden als bei niedrigen Temperaturen. Wenn dies der Fall war, so musste es möglich sein, aus dem sekundären Butyljodid bei einer Temperatur, die zwischen 150° C., wo schon Propan entstand, und der Zimmertemperatur lag, Butan zu erhalten. Vielleicht gelang es auch bei einer erheblich höheren Temperatur als 150° C. ein niedrigeres Homologe des Propans zu erhalten. In gleicher Weise sollte dann auch sekundäres Hexyljodid bei einer Temperatur unter 128° C. vielleicht Hexan, bei einer Temperatur, die bedeutend über 128° C. lag, vielleicht Propan oder ein noch niedrigeres Homologe ergeben. Die hierüber angestellten, auf den folgenden Seiten beschriebenen Versuche ergaben die Richtigkeit dieser Vermutung.

VIII.

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf sekundäres Butyljodid bei ca. 80° C.

9.6 gr sekundäres Butyljodid wurden mit 2.8 gr Aluminiumchlorid im luftleer gepumpten Rohr solange vorsichtig erwärmt, bis eine Reaction eintrat. Bei ca. 80° C. zeigte sich eine Einwirkung unter äusserst reger Gasentwicklung. Da die Reaction beim Erkalten des Rohres nachliess, so wurde das Rohr während zwei Tagen auf der Temperatur von 80° C. erhalten. Nach dieser Zeit zeigten sich wie in früheren Fällen drei verschiedene Stoffe im Rohr. Die Glaswand war mit kleinen Jodkrystallen bedeckt, und über der dickflüssigen Masse befand sich eine geringe Quantität des leichtbeweglichen, flüssigen Kohlenwasserstoffs. Das Rohr wurde gekühlt und dann geöffnet. Die Analyse des ausgeströmten, zur Beseitigung von etwa vorhandenem Jodwasserstoff von unten in das Wassergasometer eingeleiteten Gases ergab:

	Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck	
Analyse:	1	2
Gas	4.8392	4.523
Gas und Sauerstoff	53.5546	55.230

	Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck	
	1	2
n. d. Explosion	36.2733	39.007
n. Absorption der Kohlensäure	16.2891	20.308

also

Contraction	17.2813	16.223
Kohlensäure	19.9842	18.699

oder, berechnet auf 1 Vol. des analysierten Gases:

	1	2
Contraction	= 3.58	3.58
Kohlensäure	= 4.13	4.13
m	= 5.16	5.16
n	= 4.13	4.13
m — n	= 1.03	1.03

Das Gas hat also die Zusammensetzung

$$C_{4.13}\ H_{10.32}$$

Es ist Butan, vermischt mit einer geringen Quantität eines höheren Homologen.

IX.

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf sekundäres Butyljodid bei 225° C.

10.2 gr sekundäres Butyljodid wurden mit 3.2 gr Aluminiumchlorid im Luftofen auf 225° C. erhitzt. Nach dem Erhitzen zeigte sich im Rohr ausser der dickflüssigen Masse und den sehr schönen grossen Jodkrystallen sehr wenig der leichtbeweglichen Flüssigkeit. Das Rohr wurde gut gekühlt und dann geöffnet. Das mit grosser Heftigkeit ausströmende und von unten in das Gasometer geleitete Gas ergab bei der Analyse:

	Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck
Gas	5.7805
Gas und Sauerstoff	55.4210
n. d. Explosion	38.0810
n. Absorption der Kohlensäure	20.7520

also

Contraction	17.3400
Kohlensäure	17.3290

oder, berechnet auf 1 Vol. des analysierten Gases:

Contraction = 3.00
Kohlensäure = 3.00
also m = 4.00
n = 3.00
m — n = 1.00

Das Gas hat also die Zusammensetzung: $C_3 H_8$.
Es ist mithin reines Propan.

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf sekundäres Butyljodid bilden sich also
bei 80° C. Butan,
bei 150—225° C. Propan.

X.

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf sekundäres Hexyljodid bei 225° C.

Es wurden 11 gr sek. Hexyljodid mit 3.2 gr Aluminiumchlorid während 8 Stunden auf 225° C. erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich sehr wenig von der leichtbeweglichen Flüssigkeit im Rohr. Das Rohr wurde sorgfältig gekühlt und dann vorsichtig geöffnet. Das Gas strömte von unten in das Gasometer ein.

Die Analysen ergaben: Vol. bei 0° u. 1000 mm Druck

Analyse:	1	2
Gas	4.6988	5.9993
Gas und Sauerstoff	55.8650	50.0490
n. d. Explosion	41.7270	32.0510
n. Absorption der Kohlensäure	27.5900	14.0670
also Contraction	14.138	17.998
Kohlensäure	14.137	17.984

oder, berechnet auf 1 Vol. des analysierten Gases:

Contraction =	3.00	3.00
Kohlensäure =	3.00	3.00
also m =	4.00	4.00
n =	3.00	3.00
m — n =	1.00	1.00

Das Gas hat also die Zusammensetzung: $C_3 H_8$.
Es ist somit reines Propan.

XI.

Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf sekundäres Hexyljodid bei ca. 90° C.

13.4 gr sekundäres Hexyljodid wurden mit 3.2 gr Aluminiumchlorid im luftleer gepumpten Rohr bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht. Es zeigte sich keine Einwirkung. Dagegen trat sofort ein heftiges Aufschäumen ein, als das Rohr auf 90° C. erwärmt wurde. Beim Erkalten des Rohres liess die Reaction wieder nach. Es wurde daher das Rohr während 3 Tagen auf der Temperatur von ca. 90° C. erhalten. Nach dieser Zeit schien die Reaction beendet, denn es fand keine Gasentwicklung im Rohr mehr statt. Es hatte sich eine geringe Menge der leichtbeweglichen Flüssigkeit gebildet. Das Rohr wurde zur Vorsicht gekühlt und dann geöffnet. Es strömte unter sehr wenig Druck eine geringe Menge Gas aus, das sich als Butan erwies. Nach dem Herausnehmen des Rohres aus der Kältemischung fand sich die leichtbewegliche Flüssigkeit noch im Rohr vor. Sie wurde herausgegossen und das Rohr schnell mit trocknem Aether ausgespült. Die Flüssigkeit wurde samt der ätherischen Lösung auf dem Wasserbad ein wenig erwärmt, um den Aether zu verdampfen. Sodann wurde sie in einem kleinen Reagensrohr fractioniert. Es ging zuerst etwas Aether über, dann blieb die Temperatur längere Zeit bei 68° C. konstant, und es destillierte ein wenig einer brennbaren Flüssigkeit. Diese wurde mit Natronlauge entfernt und dann getrocknet. Es war das normale Hexan.

Um eine grössere Quantität Hexan auf diese Weise zu erhalten, wurden 31 gr sekundäres Hexyljodid mit 10 gr Aluminiumchlorid während 4 Tage im luftleer gepumpten Rohr zusammen gelassen und zeitweilig erwärmt. Dabei wurde die Temperatur von 80° C. nicht überschritten. Am fünften Tage zeigte sich beim Erwärmen kein Aufschäumen mehr. Es wurde deshalb die Reaction als beendet angesehen und das gekühlte Rohr geöffnet. Es zeigte sich, wie vorauszusehen, kein Druck im Rohr, andererseits war, trotzdem das Rohr vorher luftleer gepumpt war, doch kein Unterdruck vorhanden. Es hatte sich also wahrscheinlich doch wieder etwas Butan gebildet. Die im Rohr befindliche leichtbewegliche Flüssigkeit wurde ausgegossen und fractioniert. Bei 68° C. destillierte eine dunkle, fast schwarze Flüssigkeit, die mit Natronlauge gewaschen,

dann getrocknet und nochmals fractioniert wurde. Auf diese Weise wurden 4 gr reines, hellgelbes Hexan vom Siedepunkt 68° C. gewonnen.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Die Versuche haben ergeben, dass die Natur der aus den Jodiden durch die Einwirkung von Aluminiumchlorid erzeugten Paraffine wesentlich von der Temperatur abhängig ist.

Es bilden sich bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid im geschlossenen Rohr auf

1. Isopropyljodid	bei 145° C.	Propan
2. norm. Butyljodid	„ 140° C.	Butan
3. sek. Butyljodid	„ 80° C.	Butan
	„ 160° C.	Propan
	„ 225° C.	Propan
4. tert. Butyljodid	„ 30° C.	Butan
	„ 140° C.	Propan (mit geringen Mengen Butan)
	„ 150° C.	Propan (s. Gasdichtbestimmung)
5. Isoamyljodid	„ 140° C.	Butan
6. sek. Hexyljodid	„ 80° C.	Hexan
	„ 90° C.	Hexan neben etwas Butan
	„ 128° C.	Butan (nebst wenig Propan)
	„ 225° C.	Propan
7. sek. Octyljodid	„ 125° C.	Butan

Die Versuche haben also ergeben, dass nur beim tert. Butyljodid eine Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, wobei sich Butan bildet. Bei höherer Temperatur als 140° C. liefert das tert. Butyljodid reines Propan. Bei 140° C. ist die Spaltung noch nicht vollständig, indem neben Propan noch etwas Butan vorhanden ist.

Beim sekundären Butyl- und sekundären Hexyljodid beginnt die Einwirkung bei 80° C. und liefert die entsprechenden Kohlenwasserstoffe Butan und Hexan. Bei 160—225° C. liefert das sek. Butyljodid dagegen nur Propan. Bei 90° C. liefert das sek. Hexyljodid zum grössten Teil noch Hexan, daneben aber als Produkt der Zersplitterung des Hexans schon etwas Butan. Bei 128° C. ist das Hexan schon ganz gespalten, indem Butan und durch weitere Spaltung des letzteren schon etwas Propan entstanden ist. Bei

225° ist die Zersplitterung des Butans vollständig, indem nur noch Propan vorhanden ist.

Das Isopropyl- und das normale Butyljodid liefern bei einer Temperatur bis 140° C. die entsprechenden Kohlenwasserstoffe Propan und Butan.

Das Isoamyljodid ergiebt dagegen bei 140° C. schon Butan, indem jedenfalls zuerst Pentan entstanden, dieses aber „zersplittert“ worden ist.

Das sekundäre Octyljodid liefert bei 125° C. schon Butan, das durch Spaltung des Octans entstanden zu denken ist. Bei höherer Temperatur wird es der Analogie nach auch Propan liefern.

Allgemein lassen sich also für die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Jodderivate der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$ im geschlossenen Rohr folgende Regeln aufstellen:

1. Es bilden sich nur Paraffine.

2. Es bildet sich zuerst immer der dem Jodid entsprechende Kohlenwasserstoff, also beim Butyljodid Butan, beim Hexyljodid Hexan etc.

3. Die höheren Kohlenwasserstoffe bis zum Pentan erleiden durch Aluminiumchlorid und Jodwasserstoff eine „Zersplitterung“, welche bei ca. 125 bis 140° C. zu Butan führt.

4. Das Butan selbst wird bei noch höherer Temperatur (160—225° C.) gespalten, indem sich Propan bildet. Bei letzterem findet keine Zersplitterung mehr statt.

Bezüglich des chemischen Vorgangs der Zersplitterung giebt Gustavson's Abhandlung: „Zersplitterung der Kohlenwasserstoffe des amerikanischen und kaukasischen Petroleums bei niedrigen Temperaturen“ einige Aufklärung*). Gustavson sagt darin: „In allen diesen Reactionen (der Zersplitterung der Kohlenwasserstoffe durch Aluminiumbromid und Bromwasserstoff oder Aluminiumchlorid und Jodwasserstoff) erscheint als Zersetzungsfaktor der Kohlenwasserstoffe Bromwasserstoff. Hexan zerfällt hierbei z. B. in Aethylbromür und Butan. Aus Aethylbromür wird Bromwasserstoff wieder entbunden, da dasselbe mit Aluminiumchlorid eine Reaction eingeht. Der entbundene Bromwasserstoff kann von

*) Ber. 1881, 14b S. 2619.

neuem in derselben Richtung einwirken, d. h. aus dem Grenzkohlenwasserstoffe Bromäthyl bilden u. s. f. Als Resultat der Reaction erscheint folglich das Zerfallen der Kohlenwasserstoffe in ungesättigte und Grenzkohlenwasserstoffe von einfacherer Zusammensetzung".

Hinsichtlich der letzten Bemerkung Gustavsons, dass auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, ist zu berücksichtigen, dass bei den angestellten Versuchen der Jodwasserstoff der „Zersetzungsfaktor" war, dass dieser also auch dann an die ungesättigten Kohlenwasserstoffe unter Jodausscheidung Wasserstoff anlagert. Andererseits ist auch anzunehmen, dass die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit dem Aluminiumchlorid additionelle Verbindungen bilden, ähnlich wie Butylen mit Aluminiumbromid zu $Al\,Br_3 \cdot C_4\,H_8$ zusammentritt.

Druck von A. Hopfer in Burg.